

Japanese Patent Application Laid-Open No. 128987/1974

(JP-49-128987A)

Claims

5 1. A method of making water-insoluble,
fluid-absorptive and retentive carboxyalkylated
cellulosic materials having an average degree of
substitution not less than 0.35 carboxyalkyl radicals per
anhydroglucose unit in the cellulose which comprises:

10 (1) treating cellulosic materials with
carboxyalkylated reactants to form water-soluble
carboxyalkylcellulose having an average degree of
substitution not less than 0.35 carboxyalkyl radicals per
anhydroglucose unit in the cellulose but possessing poor
15 liquid absorptive and retentive properties and
characteristics;

 (2) removing a portion of the carboxyalkylating
reactants and by-products formed during the reaction so
that there remains at least about 3 percent by weight thereof,
20 based on the weight of the water-soluble carboxyalkyl
cellulose; and

 (3) heat-treating the carboxyalkyl cellulose in the
presence of the remaining carboxyalkylating reactants and
reaction by-products whereby it becomes water-insoluble
25 and possesses excellent liquid absorptive and retention
properties.

2. A method as defined in claim 1 wherein there remains

at least about 3 percent by weight but not more than 50 percent by weight of the carboxyalkylating reactants and by-products formed during the reaction.

3. A method as defined in claim 1 wherein the
5 carboxyalkyl radical is carboxymethyl.

4. A method as defined in claim 1 wherein the carboxyalkyl radical is carboxyethyl.

5. A method as defined in claim 1 wherein the carboxyalkyl cellulose is carboxymethyl hydroxyethyl
10 cellulose.

6. A method as defined in claim 1 wherein the cellulose materials are wood pulp fibers.

7. A method as defined in claim 1 wherein the degree of substitution is not less than 0.35 and is up to about
15 1.4.

8. A method as defined in claim 1 wherein the water-insoluble, heat-treated carboxyalkylated cellulose is washed with water at the conclusion of the heat-treating step to remove residues, impurities and reaction by-product.

20 9. A product obtained by a method recited in claim 1.

10. A cross-linked carboxymethylated cellulose in which a cross-linking is derived by chloroacetic acid and contains a glycolide (glicolide) cross-linkage.

25 11. A cross-linked carboxymethylated cellulose as defined in claim 10 wherein the carboxymethylated cellulose is carboxymethyl hydroxyethyl cellulose.

12. A cross-linked carboxymethylated cellulose in which a cross-linking is derived by chloropropionic acid.

13. A catamenial tampon comprising a cross-linked carboxyalkylated cellulose in which a cross-linking is
5 derived by chloroacetic acid and contains a glycolide cross-linkage.



優先権
主張の
出願

西暦 年 月 日 出願 件
西暦 年 月 日 出願 件
西暦 年 月 日 出願 件

特 許 願 ()

特許第34422号
の発明に係る特許願

特許庁長官 殿 昭和 年 48. 3. 26 日

1. 発明の名称 スイフコウセイ リンウタイキニウセイ ホジセイ
水不溶性、流体吸収性および保持性
の材料ならびにその製法
特許請求の範囲に記載された発明の数 13

2. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 スポッツ
ウッド マーシェン コート 6

氏 名 プロノイ ケー チャッタージー
(ほか 1 名)

3. 特許出願人

住 所 (居所)

氏 名 (名称) パーソナル プロダクツ コムパニー

代表者

国 籍

(ほか 1 名)

4. 代 理 人 住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 電話 (代) 211-8741

氏名 (2977) 弁理士 伊藤 堅太郎 (ほか 2 名)

1 行

1 字

明 細 書

1. 発明の名称

水不溶性、流体吸収性および保持性の材料
ならびにその製法

2. 特許請求の範囲

1. 水不溶性、流体吸収性および保持性のカルボキシアルキル化セルローズ材料であつて、セルローズのアンヒドログルコース単位当り 0.35 以上の平均置換度のカルボキシアルキル基を有するものの製造方法において、

- (1) セルローズ材料をカルボキシアルキル化反応剤で処理してセルローズ中のアンヒドログルコース単位当り 0.35 以上の平均置換度のカルボキシアルキル基を有するが流体吸収および保持性ならびに特性の低い水溶性カルボキシアルキルセルローズを製造すること；
- (2) カルボキシアルキル化反応剤および反応中に生成した副生物の一部を水溶性カルボキシアルキルセルローズの重量に対して少なくとも約 3 重量％が残留するように除去すること

と、

および

- (3) 上記の残留カルボキシアルキル化反応剤および反応副生物の存在下に上記カルボキシアルキルセルローズを熱処理して水不溶性にし且つすぐれた流体吸収性および保持性を持つようにすること

からなる方法。

2. オノ項記載の方法において、少なくとも 3 重量％で且つ 50 重量％以下のカルボキシアルキル化反応剤および反応中生成した副生物が残留する方法。
3. オノ項記載の方法において、カルボキシアルキル基がカルボキシメチルである方法。
4. オノ項記載の方法において、カルボキシアルキル基がカルボキシエチル基である方法。
5. オノ項記載の方法において、カルボキシアルキルセルローズがカルボキシメチルヒドロキシエチルセルローズである方法。
6. オノ項記載の方法において、セルローズ材料

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 49-128987

④ 公開日 昭 49.(1974) 12 10

② 特願昭 48-34422

② 出願日 昭 48.(1973) 3. 26

審査請求 未請求 (全 1 頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7253 45

5761 45

6818 35

26(1)B231

94 F5

94 A615

が木材パルプ繊維である方法。

7 オノ項記載の方法において、置換度が0.35以上で且つ約1.4までである方法。

8 オノ項記載の方法において、水不溶性の熱処理したカルボキシアルキル化セルロースを熱処理工程終了時に水洗して、残留物、不純物および反応副生物を除去する方法。

9 オノ項記載の方法の生成物。

10 クロル酢酸によつて架橋が誘導され且つ架橋がグリコリド (glycolide) 結合からなる、架橋カルボキシメチル化セルロース。

11 オノ項記載の生成物においてカルボキシメチル化セルロースがカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースである架橋カルボキシメチル化セルロース。

12 クロルプロピオン酸から架橋が誘導される、架橋カルボキシエチル化セルロース。

13 架橋がクロル酢酸から誘導され且つグリコリド結合からなっている架橋カルボキシアルキル化セルロースからなる月経用タンポン。

3 発明の詳細な説明

本発明は水不溶性で流体吸収性および保持性のカルボキシアルキル化セルロース材料に関するものであり、且つ月経用タンポンまたはその他のタンポン、衛生ナプキン、歯科用ロールのような流体吸収性および保持性製品およびおしめ、手術用包帯、病院用アンダーパッド、スポンジ、包帯などのような他の体内滲出液および流体吸収性および保持性製品の製造に特に使用するための上記カルボキシアルキル化セルロース材料の製法に関する。

流体吸収性および保持性材料の製造には綿、綿リントー、レーヨン、木材パルプ、および天然および人造のセルロース材料が広く用いられておりこれらは多くの目的に対して満足の結果を示している。しかし、この他の多くの材料もかなり前から研究されており、かかるセルロース材料の有望な代替品または改良品として考えられている。

セルロースの種々のカルボキシアルキルエーテル、特にカルボキシメチルセルロースは以前から

この方面で考えられており、いくつかの分野で流体吸収および保持用に提案されている。例えば、1961年10月24日付公布の米国特許オノ3,005,456号にはカルボキシアルキルセルロース、特にカルボキシメチルセルロースおよびカルボキシエチルセルロースの特に月経用タンポンとしての使用が開示されている。しかし、かかるセルロースのカルボキシアルキルエーテルの使用が通常セルロース中のアンヒドログルコース単位のカルボキシアルキル基の平均置換度が最大約0.35のものに限られていることは注目すべきである。この置換度以上では、カルボキシアルキルセルロースはあまりにも水溶性になりすぎる傾向があり、流体吸収および保持の性質および特性が極度に低い、使用に好ましくない値に低下してしまう。

平均置換度が0.35より大きい水溶性カルボキシメチルセルロースは流体に接触させると、急速に表面が濡れ、速かに膨潤し、かたまるかケーキ化してゲル状塊になつてしまうと考えられる。

このゲル化はカルボキシメチルセルロースの最も外側の表面部分で起こり、カルボキシメチルセルロースの最も内部の部分に流体が近づくのを遅くし、あるいはこれを完全に阻止するので、妥当と思われる期間内では表面以外の部分でほとんど吸収が起こらない。

これに関連した、同一出願人の、同時係属中の米国特許出願オノ797,791号(1969年2月10日付出版)には、カルボキシメチルセルロースのような水溶性のセルロースのカルボキシアルキルエーテルを選択した高温で且つ特定の時間の間調節した熱処理にかけることにより、カルボキシメチルセルロースは変性されて、水不溶性となり、あらゆる置換度の場合に、ウィッキング (wicking) の塊状化、ケーキ化、ゲル化、または閉塞の傾向を全く示さずにすぐれた流体吸収および保持性を示すようになるという発見が記載してある。

上記の関連した既出願の特許に記載してある操作のオノ一部分はセルロースのカルボキシアルキ

ルエーテルの製造方法からなり、この方法は科学文献に一般に詳しく記載されている方法である。上記特許願では特に1つの関連刊行物、R. L. ウィスラー著、「炭水化物化学」オ3巻（セルロース）、322-327ページ（アカデミックプレス社、（1963））を引用しており、この文献にはセルロース材料特に綿リントーをプロパノール溶液中でクロル酢酸および水酸化ナトリウム水溶液と反応させることによりカルボキシメチルセルロースにする方法が記載されている。

カルボキシメチルセルロースは通常粉末状または繊維状で、現在のところ約1.4までの置換度のものしか市販されていないが、かかることは好ましい領域であり、これによつて本発明の原理の適用が制限されることはない。本発明の原理はウィスラーの著者に記載されている2.50および2.77までの置換度をもつカルボキシメチルセルロースにも等しく適用可能である。

カルボキシメチル化が終了した時、水溶性のカルボキシメチル化セルロース材料を反応混合物か

ら回収するには、従来かなり費用のかかる且つ厄介な工程を行なわなければならなかつた。かかる工程は排液し、カルボキシメチル化セルロースを戸過し、次いで有機溶媒、メタノールのようなアルコール中で攪拌し、過剰をアルカリを中和するため十分な量の酢酸のような有機酸を加える。オ2回目の排液、戸過、洗浄を行ない、ついでもう一度メタノールのような有機溶媒アルコール中で攪拌し、さらにもう一度排液、戸過、洗浄を行なう。この時点で、カルボキシメチル化セルロースは通常ソックスレー抽出装置で、メタノールを抽出用有機溶剤として用いて数時間抽出を行ない、精製した残留物を最後に排液、戸過し、乾燥する。

このカルボキシメチル化セルロース材料を次に上記特許出願記載の方法で熱処理して、水不溶性にし且つすぐれた流体吸収および保持性および特性を有するものにする。

今回本発明者らは、カルボキシアルキル化工程が終了した時カルボキシアルキル化セルロース材料をこの時点で費用のかかる且つ手のこんだ回収

および精製操作にかける必要がなく、カルボキシアルキル化反応剤および反応中に生成した残留物不純物および副生物の一部分だけを除くために単に排液し且つ戸過することにより、カルボキシアルキル化セルロース材料の重量に対して少なくとも約3または4重量%で且つ好ましくは約50重量%の上記反応剤、残留物、不純物および副生物が残留するようにし、且つその後でかかる不純な材料を直接熱処理工程で処理することにより好結果を得ることができるという驚くべき事実を発見した。熱処理工程が終了した時、有機溶剤を用いずに室温で水で洗浄することが可能である。

もし、カルボキシアルキル化セルロース材料の重量に対して少なくとも約3または4重量%の、且つ好ましくは約50重量%以下のカルボキシアルキル化反応剤、残留物、不純物または反応副生物が熱処理工程中に存在しているならば、触媒作用すなわち促進作用が生じて、カルボキシアルキル化セルロース材料を水不溶性にするのに所要な加熱時間を著しく短縮できるという驚くべきこと

がわかつた。また、カルボキシアルキル置換度の増加およびカルボキシアルキル置換セルロース連鎖間に生成する架橋結合の数の増加が見られ、同時に最終生成物の色および光沢が改良され且つ流体吸収および保持のための用途で機能的にすぐれたものが得られることがわかつた。且つ最後に、ここに得られた変性繊維は従来知られている変性繊維よりも水中ではるかに良好な繊維特性を保持していることが認められた。

本発明の熱処理したカルボキシアルキル化セルロース繊維によるシート形成は従来知られている熱処理したカルボキシアルキル化セルロース繊維よりもずっと簡単であり且つずっと安価で行なうことができることもわかつた。これは主として繊維が洗浄工程の前に架橋されており、非水溶剤で洗う必要がないことによるものである。さらに、本発明の繊維は硬化したり角質化する(hornify)傾向がほとんどない。

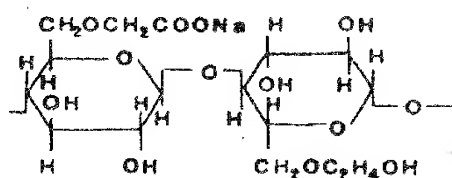
繊維状のセルロース出発原料としては木材パルプ、綿、綿リントー、レーヨン、あるいは亜麻、

サイザル麻、大麻、ラミー、ジュートなどからつくつた他の繊維状セルロース材料を使用する。主として経済的および実上の理由から木材パルプが好ましい種類であるので、本発明の概念をこの木材パルプを用いて詳しく説明する。しかしかかる木材パルプは主として本発明の説明の目的に用いるものであり、本発明の概念のより広い面がこれによつて限定されるものではない。

以下本発明を特定の製品すなわち月経用タンポンにおける流体吸収および保持材料としてカルボキシメチルセルロースについて特に強調して説明するが、かかることは説明のために行なうものであり、本発明の広い面がこれによつて制限を受けるものではなく、本明細書中で述べた他の製品に対しても、またカルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルまたはカルボキシアルキル基を含む他のセルロースエステルあるいは、より詳しくは以下に示すようにそのナトリウム塩にも等しく適用可能であると考えらるべきである。本明細書においては、酸形および塩形はし

と水酸化ナトリウムを用いる代りにモノクロルプロピオン酸と水酸化ナトリウムとを使用すること以外はカルボキシメチルセルロースと基本的に同じ機構を用いて得ることができる。

カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの構造式は次の通りであり、この場合、カルボキシメチルの置換度は0.5、ヒドロキシエチルの置換度は0.5を示す。



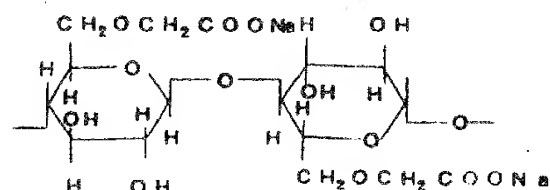
カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースはまずヒドロキシエチル化反応を行ない、次いでカルボキシメチル化反応を行なうことによつて製造される。

上記構造式を考える場合、ここでは“カルボキシメチルセルロース”、“カルボキシエチルセルロース”および“カルボキシメチルヒドロキシエ

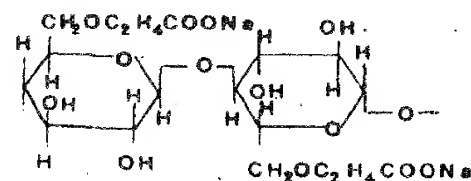
特開 昭49-128987(4)

ばしば漠然と用いており、相互に交換が可能であり、問題の特別な形の状態はその化学的環境の性質および状態から決定されねばならない。

カルボキシメチルセルロースの理想化された構造式は次の通りであり、この場合置換度1.0を示す。



カルボキシエチルセルロースの理想化された構造式は次の通りであり、この場合、置換度は1.0を示す。



カルボキシエチルセルロースはモノクロル酢酸

セルロース”という用語を用いたが、これらは市販されており且つ通常かかる化合物のナトリウム塩として用いられているという事実を述べるためにより明確な、しかし長たらしい用語を含むべきである。市販はされてないが本発明を等しく適用することのできる他のアルカリ金属塩はカリウム、リチウム、ルビジウムおよびセシウム塩である。

カルボキシメチルセルロースは通常、セルロースを水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物と反応させてアルカリセルロースをつくり、このアルカリセルロースをクロル酢酸のようなクロルアルカン酸と反応させてカルボキシメチルセルロースをつくることによつて製造される。この方法は通常過剰のアルカリを用いて行なわれるので、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が得られる。この方法で生じる副生物は塩化ナトリウム、酸形のモノクロル酢酸と平衡にあるクロル酢酸ナトリウム、過剰のアルカリ、および酸形のグリコール酸と平衡にあるグリコール酸ナ

トリウムである。

最終反応混合物は水溶性生成物すなわちナトリウムカルボキシメチルセルロースを含んでいるので、濾過および水または他の水性媒質での洗浄は問題外である。従つてその代りに、有機溶媒、特にメタノールおよびプロパノールのようなアルコールによる高価なしかも厄介な洗浄を用いる。このような処理方法は前述した“炭水化物化学”中に特に詳しく記載されている。このような排液、攪拌、濾過、洗浄および有機溶剤による抽出の反復は費用および時間がかかり、勿論非常に望ましくないことである。しかし、それにもかかわらず水不溶性にするために次に行なう熱処理のような処理の前にかかる操作を必ず行なわねばならないと考えられて来た。

本発明の概念によれば、カルボキシメチル化工程が終了した時、反応混合物を排液し、好ましくはプフナー漏斗を用いて吸引下に高度多孔性濾紙を通して濾過する。この操作はカルボキシメチル化反応剤および反応中に生成した残留物、不純物

塩化ナトリウム、クロル酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸、過剰アルカリ、グリコール酸ナトリウムおよびグリコール酸は基本的に可溶性であり且つ主として溶液中にあるので、かかる物質は濾過中に優先的にプフナー漏斗を通過する。

しかし、濾過終了時において調節可能な量の溶液がカルボキシアルキル化材料上に吸収されて残留し、かかる溶液は必要な触媒すなわち促進剤の所望量を含んでいる。

カルボキシアルキル化材料の重量に対して約4重量%より少なく且つ約3重量%までの量のかかる触媒物質は使用が可能であり、このような量は極めて高真空で吸引することによつて得ることができる。かかる少量でも熱処理および架橋反応に有効であるが通常かかる触媒作用すなわち促進作用は比較的緩慢であり、少なくとも4%のかかる触媒すなわち促進剤を利用できることが好ましい。

一方、約50重量%以上のかかる触媒または促進剤が存在するならば（かかる多量は低真空で吸引することにより達成できる）、多量の溶液が吸

特開 昭49— 128987(5)

および副生物の一部分だけが除去され、カルボキシメチルセルロースの重量に対して少なくとも約3または4重量%の、且つ好ましくは約50重量%以下のこれら反応剤、残留物、不純物および副生物が残るような方法で行なわねばならない。

カルボキシメチルセルロース中に残留するカルボキシメチル化反応剤、残留物、不純物および反応副生物は次の熱処理工程で触媒あるいは促進剤として作用して水不溶性にするために必要な加熱時間を著しく短縮させ；セルロース中のカルボキシメチル置換度およびカルボキシメチル置換セルローズ連鎖間に生じる架橋結合の数を効果的に増加し；最終生成物の色および光沢をよくし；且つ生成物の流体吸収および保持のための用途における機能的卓越性を増進させると考えられる。

カルボキシアルキル化セルロース中に残留するカルボキシアルキル化反応剤および反応副生物の量は排液およびプフナー漏斗上での濾過中に、主として濾過に用いる吸引を調節することによつて調節される

収されており、長時間かかつて多量の液体を駆除した後初めてより高い温度で触媒作用が起るので好ましいことではない。

従つて触媒物質の量としては約3または4%以上、約50%以下の量が経済的で且つ実際的な限界である。

有用な知識からおよび反応の研究に基づいて、カルボキシメチル化反応の副生物の1つすなわちグリコール酸はその塩すなわちグリコール酸ナトリウムと平衡しており、ナトリウムカルボキシメチルセルロースと反応してより急速な架橋反応が生じ、カルボキシメチル置換セルローズ連鎖間の架橋結合の数が増加すると考えられる。カルボキシエチル化反応では、クロルプロピオン酸の残留物が同様に作用する。

カルボキシアルキル化材料を不溶化するための熱処理は通常2段階で行なわれる：

- (1) カルボキシアルキル化材料に吸収された溶液のアルコールおよび水を駆除するため約100℃で約10分～約20分間の間加熱し；且つ

オ / 表

温度、℃	先行技術	先行技術	改良法
	(綿リントー)	(木材パルプ)	(木材パルプ)
120℃	20時間	7.2時間	2 1/2時間
160℃	2時間	4 1/2時間	10分
170℃	1時間	2 1/4時間	5分
190℃	15分	25分	1分

(2) 約120℃～約195℃の温度で約2 1/2時間から約1分間あるいは1分以下の短時間までの間加熱する。160℃の好ましい操作温度で所受時間は約10分である。

これに対して先行技術の熱処理では、カルボキシアルキル化しやすい綿リントーのような材料の場合、120℃で約20時間、160℃の温度で約2時間、約170℃で1時間、約195℃で約15分間を要する。水不溶性にするためカルボキシメチル化後により多くの架橋を必要とするが、経済的な理由で好ましい木材パルプ繊維のような材料の場合には、従来知られている方法では対応する所要時間は120℃で7.2時間、160℃で4 1/2時間、170℃で2 1/4時間、195℃で25分間である。これらの値を一括してオ / 表に示す。

当業界で公知のように、熱処理中圧力を用いてそれに従つて温度および時間因子を変化させることができる。

熱処理後カルボキシメチルセルロースに起る最も顕著な変化は水不溶性になることであり、水中で数100%膨潤するが、未処理のカルボキシメチルセルロースを水に濡らした場合の特徴的なぬるぬるした感じは全くない。未処理のカルボキシメチルセルロースも熱処理したカルボキシメチルセルロースも共に6%水酸化ナトリウム溶液に可溶である。熱処理したカルボキシメチルセルロースの**かつ変 (browning)** 温度は約226～228℃

の範囲内に止まり、焦付き (charring) 温度も未処理のものもとの温度範囲252～253℃と実質的に変わりが無い。熱処理したカルボキシメチルセルロースの密度は約1.598/mlである。

熱処理して得られた材料は、繊維状であつても粉末状であつても、あるいは圧縮したものでも圧縮してないものでも、室温で水で処理すると、おびただしい量の水を吸収、保持し、同時にすぐれた膨潤を示すが、団塊化、ウィツキング(wicking)の団塊化、ゲル化、ケーキ化または閉塞の傾向は全くない。

例えば置換度0.8の繊維状のカルボキシメチルセルロースを用いる場合、室温で水で処理する時、その繊維特性は失わず、数100%も膨潤する。この膨潤したものは置換度の等しい未処理カルボキシメチルセルロースを室温で水で処理した際に認められる特徴的なぬるぬるしたあるいはゼラチン様の感触は全く示さない。

熱処理したカルボキシメチルセルロース (置換度0.8) が粉末状であり、これを室温で水中に

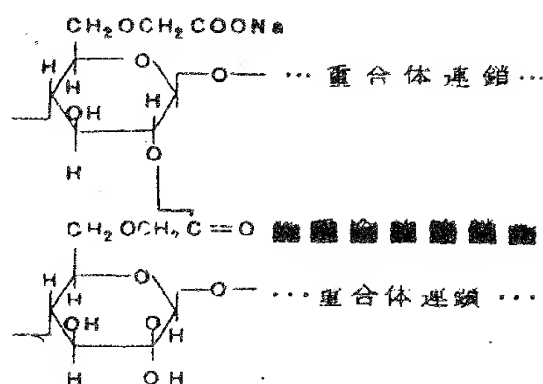
落下すると、ほとんど即座に (約1秒間で) 完全に分散する。未処理の同じ置換度0.8のカルボキシメチルセルロースを粉末にして室温の水中に落下する場合、分散しないでそのまま止まっている。これは恐らく水に接した表面がゲル化するための閉塞作用によるものである。しかし、この未処理カルボキシメチルセルロースは次々に水に溶けてゲル状の塊になる。

置換度0.8の熱処理したカルボキシメチルセルロースでつくつた圧縮パッドは室温の水中に落下させた時、非常に高度の吸収およびウィツキングを示す。熱処理してない置換度0.8のカルボキシメチルセルロースでつくつた圧縮パッドは室温の水中に落下させた時、その外側部分にゲルが生成し、それがさらにウィツキングすることを妨害するので何ら水をウィツクしない。

カルボキシアルキルセルロースの変性の正確な機構は全く完全にわかつてはいないが、カルボキシアルキル基のカルボキシル基と主セルロース単位すなわちアンヒドログルコース単位の残存する

未反応ヒドロキシ基との間にある程度のエステル化が起こると考えられる。従つて、この反応は反復セルロース単位すなわちアンヒドログルコース単位の隣接連鎖間の架橋、内部エステル化として一般に分類することができる。

かかる架橋、内部エステル化カルボキシメチルセルロース（平均置換度1.0）の典型的な単位の構造式は別々の重合体連鎖に属するおのおののアンヒドログルコース単位について次のようになると考えられる。



の代りに $-C_2H_4-$ 基がはいる。

この構造式では、すぐその前に示した構造式と同様、架橋結合末端の酸素原子はすべて主セルロース連鎖の炭素原子に結合している。この結果、グリコリド結合または他の結合は実際には一面においてエステル結合（すぐ前に示した構造式の最上部の結合の左側）および他面においてエーテル結合（すぐ前に示した構造式の最上部の結合の右側）からなつていゝとされる。

しかし、ずつと可能性は少ないが、隣接するカルボキシ基間の脱水物形成による隣接連鎖間の架橋縮合反応の起こる可能性も無視すべきではない。しかしこの反応の起こる可能性はずつと低い。

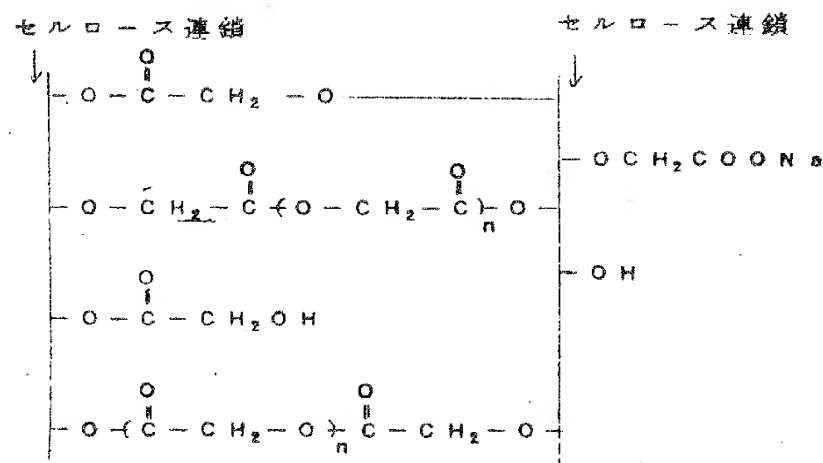
以下、実施例によつてさらに詳しく本発明を説明する。これらの実施例および表は説明のためのものであり、本発明を限定するためのものではない。

実施例1

90%の摩砕した木材パルプ繊維（既漂白、南

特開 昭49-128987(7)

もう一つの可能性はグリコリドおよびポリグリコリド架橋を含む次のような構造の形成である。



上記構造式中、 n は1に等しいか1より大である。グリコール酸が重合してポリグリコリドを形成することは知られているので、 n は1より大きい可能性が大であり、おそらく約3または5の程度であろう。

カルボキシアルキル化反応でクロル酢酸の代りにクロルプロピオン酸を用いる場合には、架橋が変化し、上記基礎構造中で架橋結合の $-CH_2-$ 基

方松、クラフト)を攪拌しながらイソプロパノール中に分散する。このスラリーに23%の水酸化ナトリウム水溶液240ccを室温で攪拌しながら30分間かけて徐々に加える。次に108gのモノクロル酢酸を30分間の間に攪拌しながら徐々に加える。

次にこのスラリーを55℃で4½時間加熱した後、フナー漏斗で高多孔度濾紙を用いて吸引濾過する。

フナー漏斗中の濾過残留物中には約130gのカルボキシメチル化木材パルプ繊維および約6.5gのカルボキシメチル化反応剤、残留物、不純物および副生物が存在する。

この濾過残留物をトレイ上に広げ、次の2段階加熱工程で処理する。(1)100℃で15分間加熱して溶媒のプロパノールと水を駆除する。(2)160℃で10分間加熱して所望の架橋および一層のカルボキシメチル化を行ない、同時に物理的および化学的性質および特性を改良する。

架橋した木材パルプ繊維はフナー漏斗に移し

完全に水洗した後、100℃の乾燥機中で乾燥する。得られた繊維は水中で膨潤性であるが不溶であり、0.7~0.8の置換度であつた。この繊維の色および白色度(brightness)はすぐれている。このものでつくつた月経用タンポンは繊維の流体吸収および保持性および特性がすぐれていた。

実施例2および3

実施例1に示した操作と実質的に同じ操作を行なう。但し、カルボキシメチル化した木材パルプ繊維の不溶化のための熱処理は、(A)約170℃の温度で5分間、または(B)150℃の温度で20分間行なつた。本実施例で得た結果は実施例1のものと一般に匹敵しており、繊維は実施例1で得た繊維と一般に同様な性質および特性をもつていた。

実施例4

実質的に実施例1記載と同様な操作を行なう。しかし、出発セルロース材料としては僅か15%の摩砕木材パルプ繊維を用い、反応剤も化学量論的に減少させた。カルボキシメチル化終了後フナー漏斗上に64%の戸過残留物が得られた。こ

のものは22%のカルボキシメチルセルロース、8%の触媒物質としての固体(カルボキシメチルセルロース繊維に対して36.4重量%)、および34%の溶媒プロパノールおよび水からなつており、このプロパノールと水はその次に行なう熱処理の予段階中に蒸発する。その後の操作は実施例記載の通りである。

本実施例の結果は実施例1の結果と一般に匹敵しており、カルボキシメチル化し、架橋した木材パルプ繊維は一般に実施例1に匹敵する物理的および化学的性質および特性をもつていた。これらは月経用タンポンに入れるのに好適である。

実施例5

実質的に実施例1記載の操作を繰返す。但し、本実施例ではモノクロル酢酸の代りにモノクロルプロピオン酸を用い、その結果カルボキシメチルセルロース木材パルプ繊維ではなくカルボキシエチルセルロース木材パルプ繊維が得られる。戸過工程および架橋工程は実質的に実施例1記載と同様に行ない、水不溶性の架橋されたカルボキシエ

チルセルロース繊維が得られる。その他の点で、本実施例の結果は実施例1と匹敵しており、架橋されたカルボキシエチルセルロース繊維は流体吸収および保持性および特性がすぐれており、月経用タンポンに入れるのに好適である。

実施例6

本発明のカルボキシメチル化し、架橋した木材パルプ繊維の吸収能を未処理の木材パルプ繊維と種々の混合物について1%塩化ナトリウム溶液中で試験したが、結果は次の通りである。

混合物中の比率		吸 収 能	
未 処 理 木材パルプ	処 理 木材パルプ	タンポン密度 g/cc	吸 収 能 cc/g
100 (対照)	0	0.4	2.55
90	10	0.4	3.55
80	20	0.4	4.16
70	30	0.4	4.85
60	40	0.4	5.32
50	50	0.4	5.72
100 (対照)	0	0.6	2.25
90	10	0.6	3.14
80	20	0.6	3.80
70	30	0.6	4.73
60	40	0.6	5.25
50	50	0.6	5.66

本発明による、処理した木材パルプ繊維のパーセンテージの増加にもとづく1%塩化ナトリウム水溶液中での吸収能力の改善は明瞭であり、間違いない。

この実施例の結果は、カルボキシメチルセルロー

ス繊維が塩に対して感受性があるが一方未処理の繊維はそうでないということに関する限り、とくに意味深い。処理された繊維の吸収能力の改善は塩溶液でなく水中で試験したならば、より増大され著しいものとさえなるであろう。

実施例 7 および 8

実施例 1 の操作を実質的にその記載通りに行なう。但し、カルボキシメチル化反応時間は、

(1) $3\frac{1}{2}$ 時間に減少し、その結果置換度を約 0.6 に減少させ、(2) $5\frac{1}{2}$ 時間に増加し、その結果置換度を約 0.9 に増加させた。その後の操作はすべて実施例 1 と同様に行なう。

得られた架橋したカルボキシメチル化木材パルプ繊維の色および白色度はすぐれている。このものはすぐれた流体吸収および保持性および特性をもっている。

実施例 9

実施例 1 の操作を実質的にその記載通りに行なう。但し、漂白した南方松のクラフト木材パルプ繊維の代りに漂白および未漂白の北米産ツガ

カルボキシメチル化した木材パルプ繊維を次に再びプフナー漏斗からビーカーに移し、70%メタノール/200 ml 中で5分間撹拌した後、再びプフナー漏斗で濾過する。

このカルボキシメチル化した木材パルプ繊維を無水メタノールを入れてあるソックスレー抽出装置中へ移し、16時間還流させる。次に繊維をソックスレー抽出器から取出し、再びプフナー漏斗で濾過した後室温で乾燥する。得られた繊維はカルボキシメチル化反応剤、反応中に生成した副生物およびその他の残留不純物の実質的に全量が除去されていた。

この繊維を次にトレーに広げ、160℃の乾燥器中で $4\frac{1}{2}$ 時間加熱する。

得られた生成物は水に不溶性であるが水中で膨潤し、0.6~0.7の置換度のカルボキシメチル化木材パルプ繊維であつた。このものは実施例 1 で得たものより置換度が低く、繊維の色および白色度は満足であつたが、実施例 1 で得たもの程よくはなかつた。この繊維はやはり良好な流体吸

特開 昭49-128987(9)
(hemlock) の亜硫酸木材パルプ繊維を用いた。

結果は実施例 1 の結果と匹敵していた。

実施例 10

(比較実施例)

90%の摩砕した木材パルプ繊維(漂白、南方松、クラフト)を2400 mlのイソプロパノール中に撹拌しながら分散させる。このスラリーに23%水酸化ナトリウム水溶液240 mlを室温で30分間にわたって徐々に撹拌しながら加える。次に10.8%のモノクロル酢酸を30分間にわたって撹拌しながら徐々に加える。

このスラリーを次に55℃で $4\frac{1}{2}$ 時間加熱する。このスラリーをプフナー漏斗を用いて高多孔度濾紙で吸引濾過する。

カルボキシメチル化した木材パルプ繊維をプフナー漏斗からビーカーに移した後、70%メタノール/200 ml 中で洗い、5分間撹拌する。次に撹拌を続けながら十分な量の氷酢酸を加えて過剰のアルカリを中和する。このスラリーを再びプフナー漏斗で濾過する。

収および保持性を持つているが、実施例 1 で得たものほど良好ではなかつた。しかし、この繊維は月経用タンポン中に入れるために使用することは可能である。

実施例 11

(比較実施例)

実施例 10 の操作を実質的にその記載通りに繰返す。但し、カルボキシメチル化した木材パルプを不溶化するための最終熱処理は195℃で15分間行なう。得られた結果は一般に実施例 10 で得た結果と匹敵している。すなわち繊維は月経用タンポン中に入れるために使用可能であるが、実施例 1 の繊維のようなすぐれた流体吸収および保持性および特性は持つておらず、また色や白色度も実施例 1 に匹敵するほど良好ではなかつた。

実施例 12

実施例 1 の生成物(本発明の生成物)の色と実施例 10 の生成物(比較生成物)の色とを比較した。実施例 1 の生成物(本発明の生成物)はあらゆる場合に白色であつた。実施例 10 の生成物

(比較生成物)は33%の場合に非常に淡いかつ色であり、67%の場合に淡かつ色であつた。

実施例 / 3

湿式架橋したレーヨン繊維の吸収能と等しい吸収能を持つ未処理木材パルプ繊維との混合物を得るために必要な処理木材パルプ繊維の量は次のようであることがわかつた。

タンポン密度0.4および0.6g/ccの場合実施例 / 記載の生成物(本発明の生成物)の所要量はわずか22%であつた。

実施例 / 0の生成物の所要量は0.4g/ccおよび0.6g/ccのタンポン密度でそれぞれ37%および36%のかなり多量であつた。

吸収体が熱処理したカルボキシアルキルセルロース材料のみを含む必要はない。事実、多くの場合、カルボキシアルキルセルロースと他の吸収性繊維または材料との混合物を使用することが好ましい。かかる他の吸収性繊維または材料は約1重量%のような低比率、あるいは約99重量%のような高比率で含有されうるが、好ましい範囲は約

繊維または材料の円筒形のさやで巻くことができる。あるいは本発明の熱処理したカルボキシアルキルセルロースを衛生ナプキンまたはおしめやアンダーパッドの吸収体の中心に入れる芯として用いることができる。あるいは他の材料または繊維との多重積層構造物に使用することもできる。

以上、本発明を特別な材料および特別な生成物を特別な配列および形態で示すいくつかの実施例に関して説明したが、かかる実施例は本発明を限定するためのものではなく単に本発明を説明するためのものである。

特開 昭44-128987(10)

5重量%〜約95重量%である。含有することのできる他の繊維および材料は綿、レーヨン、木材パルプ、粉砕したティッシュペーパーまたは他の紙などである。

所望ならば、必ずしも流体吸収性でない他の材料および他の繊維を、特殊な特性および性質を得るため前節で述べたと同様な百分率で加えることができる。かかる他の材料および他の繊維には、例えば未処理のカルボキシメチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロースエステル、ナイロン6、ナイロン6/6、ナイロン12などのようなポリアミド繊維、“ダクロン”、“コーデル”などのようなポリエステル繊維、“ダイネル”、“オーロン”などのようなアクリル系繊維が含まれる。また、熱処理し、変性したカルボキシアルキルセルロースがより複雑な吸収性構造物の一部分を形成するようにすることもできる。例えば、本発明熱処理、変性したカルボキシアルキルセルロースを月経用タンポンの同心的に中心に入れた芯部材として使用し、そのまわりを他の吸収性繊維

5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 委任状及訳文 (追つて補充する)	各1通
(4) 優先権主張書	1通
(5)	通
(6)	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1) 発明者

住 所 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 プリンストン ヲーデン レーン 158

氏 名 ミツシエル シー クオク

(2) 特許出願人

住 所 (居所)

氏 名 (名称) な し

代表者

国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話(代) 211-8741

氏 名

同 (6000) 弁理士 熊 倉 巖

同 (6254) 弁理士 山 本 茂

収入印紙
(金 2,000 円)

手続補正書 (方式)

昭和 48.11-9 日

特開 昭48- 128987(11)

特許願 ()

特許法第38条ただし書
の規定による特許出願

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 48 年 特 願 第 34422 号

2. 名 称 水不溶性、流体吸収性および保持性の材料
ならびにその製法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

氏 名 (名 称) パーソナル プロダクツ コムパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 (電話代表211-8741番)

氏名(2977) 弁理士 伊藤 堅太郎 外 2 名

5. 補正命令の日付 昭和 48 年 10 月 30 日

6. 補正の対象 願 書 委 任 状

7. 補正の内容

別 紙 の 通 り

特許庁長官 殿

昭和 48 年 8 月 26 日

1. 発明の名称 ミズブ ヨウセイ リキウ タイキョウシユウセイ ホ ジセイ
水不溶性、流体吸収性および保持性
ザイリョウ セイホウ
の材料ならびにその製法
特許請求の範囲に記載された発明の選 18

2. 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 スポッツ
ウッド マーシン コート 6

氏 名 プロノイ ケー ナヤツタージー (ほか 1 名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) アメリカ合衆国 ニュージャージー州
ミルトン (番地なし)

氏 名 (名称) パーソナル プロダクツ コム
パニー

代表者 ジョン デアリム メルトン

国 籍 アメリカ合衆国

4. 代 理 人 住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 (電話代表211-8741番)

氏 名(2977) 弁理士 伊藤 堅太郎

(ほか 2 名)

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 要 約 書	1 通
(3) 委任状及訳文	各 1 通
(4) 特許請求の範囲	1 通
(5)	通
(6)	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1) 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 プリンス
トン シーダー レーン 158

氏 名 ミツシエル シー クオク

(2) 特許出願人

住 所 (居所)

氏 名 (名称)

な し

代表者

国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 (電話代表211-8741番)

氏 名(6000) 弁理士 熊 倉 巖

同 (6254) 弁理士 山 本 茂